



TITLE:

# Methyl parathion粉剤の経時変化生成物について : 有機燐殺虫剤の化学的研究 第14報

AUTHOR(S):

後藤, 眞康; 牟田, 一郎; 佐藤, 六郎

---

CITATION:

後藤, 眞康 ...[et al]. Methyl parathion粉剤の経時変化生成物について : 有機燐殺虫剤の化学的研究 第14報. 防虫科学 1960, 25(3): 111-115

ISSUE DATE:

1960-08-31

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/158180>

RIGHT:

融. mp 165~7°. Anal. Found. C. 54.08, H. 5.13  
Calcd. for  $C_7H_8O_4$ , C. 53.84, H. 5.16 Yield 500mg  
(20%), mp. 187~8° (methanol から再結).

$\alpha$ -Methyl catechol の 42% peracetic acid 酸化:  
 $\alpha$ -Methyl catechol 1g (0.008 mol) を acetic an-  
hydride 5 cc に溶解し冷却して 42% peracetic acid  
10cc を加へた。3 日後上記と同様に処理して  $\alpha$ -meth-  
yl muconic acid を得た。Yield 320mg (25.4%).

## 文 献

- 1) Y. Inouye, T. Sugita and M. Ohno : *Botyu-Kagaku*, 23, 27 (1958)
- 2) L. Spiegel, N. Munblit and H. Kaufmann : *Ber.*, 39, 3240 (1906)
- 3) G. Gibson : *J. C. S.*, 127, 44 (1925)
- 4) A. W. Hoffman and W. Miller : *Ber.*, 14, 570 (1881)
- 5) L. Limpach : *Ber.*, 24, 4137 (1891)
- 6) R. Mazima and Y. Okazaki : *Ber.*, 49, 1489 (1916)
- 7) D. R. P., : 870096 (1953)

## Résumé

In the oxidative cleavage of *o*-cresol by the ac-  
tion of peracetic acid, the yield of the desired  
 $\alpha$ -methyl-*cis, cis*-muconic acid is lowered by the  
formation of polymers derived from the possible  
*p*-quinoid intermediates. In order to avoid this,  
the present authors attempted to oxidize  $\alpha$ -methyl  
catechol with ozone and peracetic acid.

$\alpha$ -Methylcatechol was prepared from *o*-cresol  
through 3-nitro-*o*-cresol, 3-nitro-2-methoxy-toluene,  
3-amino-2-methoxy-toluene and 3-hydroxy-2-meth-  
oxy-toluene. Ozone was passed through  $\alpha$ -methyl  
catechol at  $-20^\circ$  or so, but the specific ring  
fission did not take place. Peracetic acid oxidation  
of  $\alpha$ -methylcatechol afforded  $\alpha$ -methyl-*cis, cis*-  
muconic acid in an yield somewhat higher than  
that of the direct oxidation of *o*-cresol. In this  
reaction, the formation of dark polymer, subsided  
as was expected and the crop was enough pure  
as such.

**Decomposition Products of Methyl Parathion in Dust Formulation.** Chemical Studies on  
Organophosphorus Insecticides. XIV. Sinkō Gorō, Itirō Mura, Rokurō Satō (Agricultural  
Chemical Inspection Station, Ministry of Agriculture and Forestry, Kodaira-mati, Tokyo).  
Received July 30, 1960. *Botyu-Kagaku*, 25, 111, 1960. (with English résumé, 115)

## 21. Methyl parathion 粉剤の経時変化生成物について (有機燐殺虫剤の化学的研究 第14報)\* 後藤真康, 牟田一郎\*\*, 佐藤六郎 (農林省 農薬検査所) 35. 7. 30 受理

経時変化した methyl parathion 粉剤中の分解生成物について燐, *p*-nitrophenol の定量, クロマト  
グラフ, 赤外線分析等によつて研究した。分解生成物中 *p*-nitrophenol は粉剤中に遊離の形で存在  
し, 燐成分は主として ether 不溶, 水, methanol に可溶の形で存在する。クロマトグラフと赤外  
線分析によつて燐成分は主として dimethyl thiophosphate とその S-methyl isomer および  
O-methyl-O-*p*-nitrophenyl thiophosphate であることがわかった。

我々は methyl parathion 粉剤の経時変化につ  
いて, これまでキャリアーの物理化学的性質と分解率と  
の関係, 分解防止剤等について研究した結果を報告<sup>1)</sup>  
し, 粉剤における methyl parathion の経時変化は  
主として加水分解であると思われ分解生成物として  
*p*-nitrophenol が生ずることを明かにしたが, 燐成分  
の形態についてはふれなかった。最近経時変化した粉  
剤の被害が問題になった例もあるので今回は分解生  
成物について研究した結果を報告する\*\*\*。

### 1. 分解生成物の分離定量

第1表に示すような各種の粉剤を作製し経時変化を  
行わせたのち第2表に示す方法で種々の fraction に  
わけて定量した。*p*-nitrophenol 及び methyl para-  
thion の定量は *p*-nitrophenol 法によつた。燐成分は  
硫・硝酸で分解し, シリカを分離したのちモリブデン  
酸で沈澱させ容量法によつて定量し, その結果を第3  
表に示した。*p*-nitrophenol は大部分が ether で抽出

\* 第13報: 防虫科学, 24, 216 (1959)

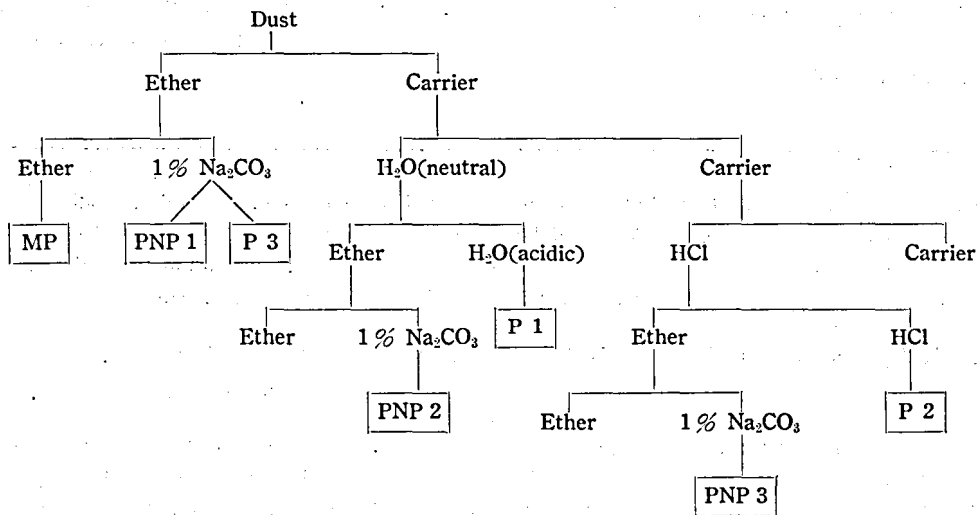
\*\* 現在: 庵原農薬株式会社勤務

\*\*\* 昭和35年4月日本農芸化学会大会において講演

Table 1. Formulation of dusts

Code name	Carrier	Components
TM	Talc C	Methyl parathion (MP) 1.5%
TD	"	{Na-dimethylthiophosphate (Na-DMTP) 0.3% (0.48% as MP)
TP	"	{p-Nitrophenol (PNP) 0.25% (0.47% as MP)
CM	Clay B	{KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 0.25% (0.48% as MP)
CD	"	{PNP 0.25%
AM	Acid clay A	MP 1.5%
AP	"	{Na-DMTP 0.3%
ATM	Acid clay A+talc C (1:1)	{PNP 0.25%
AMC	Acid clay C	MP 1.5%
S	Commercial dust manufactured in February 1959	MP 7%

Table 2. Fractionation of decomposition products of methyl parathion dust



され1% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 液に移るので粉剤中では遊離の形で存在するものと思われる。Ether 不溶で水や塩酸に可溶の *p*-nitrophenol も僅かに存在するが、これは難溶性の塩になっているか、またはキャリアに強く吸着されているのであろう。

磷成分は大部分が ether 不溶で水に可溶である。水抽出液を強酸性にして ether で抽出してもほとんど ether 層に移らない。Acetone ではほとんど抽出されないが methanol では水と同じ位抽出される。したがって磷成分はかなり極性の強い形で存在することがわかる。

## 2. 分解生成物のペーパークロマトグラフ

磷成分は大部分が水や methanol に溶けるので、このものについてペーパークロマトグラフを行った。方法は東洋汙紙 No. 51 を用い展開溶媒は isopropanol と濃アンモニア水混液(3:1) を用いて最もよい結果をえた。検出は Gibbs 試薬(2,6-dibromo-*N*-chloro-*p*-quinoneimine)<sup>2)</sup> を用いて P=S 結合を、Hanes-Isherwood法<sup>3)</sup> で P を、1N methanolic-KOH で *p*-nitrophenol を検出した。結果を第4表に示す。即ち 30° に保存した場合は B, C, D, E の4個のスポットを生ずるが 50° 保存では D のスポットはほとんどなくなる。これらのスポットを既知物質と比較すれば、C は *p*-nitrophenol, D は dimethyl thiophosphate

Table 3. Fractional estimation of *p*-nitrophenol and phosphorus components, (%) calculated as methyl parathion.

	MP	<i>p</i> -Nitrophenol			Phosphorus components	
		1	2	3	1	2
TM 1	1.181	0.288	0.004	0.002	0.218	0.056
		0.294			0.274	
TM 2	1.136	0.341	0.002	0.001	0.325	0.026
		0.344			0.351	
TD		0.564	0.010	0.004	0.378	0.033
		0.578			0.411	
TP		0.514	0.010	0.003	0.400	0.078
		0.527			0.478	
CM	1.222	0.209	0	0	0.061	0.113
					0.174	
CD		0.458	0	0	0.126	0.067
					0.193	
AM	0.701	0.750	0.002	0.001	0.540	0.052
		0.753			0.592	
AP		0.464	0	0	0.210	0.239
					0.449	
AMC	3.24	2.82	0.12	?	1.706	0.382
					2.088	
S	1.217	0.395	—	—	0.302	0.100
					0.402	
ATM	1.329	0.134	—	—	0.121	0.013
					0.134	
AM 2	1.185	0.248	—	—	0.184	0.006
					0.190	

ATM and AM 2 were stored at 30° for 6 weeks, S at room temperature for 13 months and the others at 50° for 4 weeks.

 Table 4. Paper chromatogram of phosphorus components; Solvent: Isopropanol-NH<sub>4</sub>OH(3:1)

Spot Rf	A <sup>a,b</sup>	B <sup>a,b</sup>	C <sup>b</sup>	D <sup>a</sup>	E <sup>c</sup>
Sample	1.0	9.4	8.6	7.5	7.0
TM		+	+		+
AMC		+	+		+
S		+	+		+
TD				+	+
ATM <sup>d</sup>		+	+	+	+
AM2 <sup>d</sup>		+	+	+	+
D. MP <sup>e</sup>		+	+	+	
D. BP <sup>f</sup>		+	+		
DMTP <sup>g</sup>				+	±
MP	+				

a) Detected by red color with Gibbs reagent.

b) Detected by yellow color with alkali.

c) Detected by orange color with Gibbs reagent.

d) Stored at 30°.

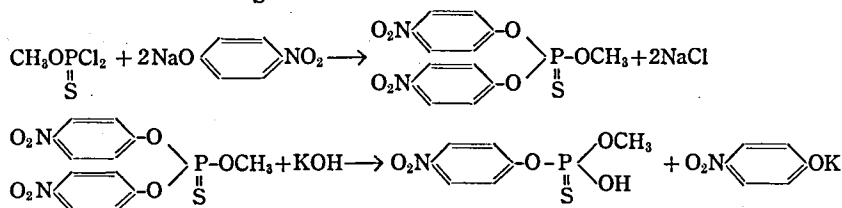
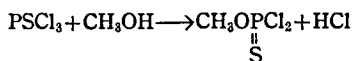
e) Decomposed methyl parathion.

f) Decomposed bis (*p*-nitrophenyl) methyl thiophosphate.

g) Na-dimethyl thiophosphate.

である事が明かである。E は Gibbs 試薬による発色の色調からみて、また D と Rf がほとんど同じであり dimethyl thiophosphate を methanol 溶液として室温に放置したり、または煮沸するとこのスポットが大きくなることなどから dimethyl thiophosphate の S-methyl isomer であろうと思われる。次にスポット B は Gibbs 試薬で発色するから P=S 結合がありアルカリを噴霧したのち空気浴で加熱すると *p*-nitrophenol の黄色を生ずるので *O*-methyl-*O*-*p*-nitrophenol

yl thiophosphate であろうと思われる。この物質を合成しようとしたが困難だったので、下記の方法で



パー クロマト グラフを行った結果、同じスポットをえた。また後述する赤外線分析の結果からみてもスポット B は methyl parathion から methyl 基が1個とれた *O*-methyl-*O*-*p*-nitrophenyl thiophosphate であろう。

なお Hanes-Isherwood 法のみで検出されるスポットは現れなかったので methyl parathion の酸化生成物の存在は確認できなかった。

### 3. 分解生成物の赤外線吸収スペクトル

以上の結果を確認するためペーパークロマトグラフで分離した各スポットの赤外線吸収スペクトルを測定した。方法はペーパー クロマトグラフの展開をおわった濾紙を風乾し相当する  $R_f$  の部分を細切して methanol で洗い洗液をめのう乳鉢中で蒸発せしめ、KBr を加えて KBr 錠剤を作製して測定した。結果は第1図に示す通りで、スポット B については粉剤からえたものと合成した *O*-methyl-*O*-*p*-nitrophenyl thiophosphate が全く同じ吸収スペクトルを示す。またスポット D と E は完全に分離することができず主としてスポット E のスペクトルがとれたが、これは dimethyl thiophosphate のスペクトルとほとんど同様で、ただ  $1240\text{ cm}^{-1}$  附近に  $\text{P}=\text{O}$  の吸収がみられることから *S*-methyl isomer であろう。

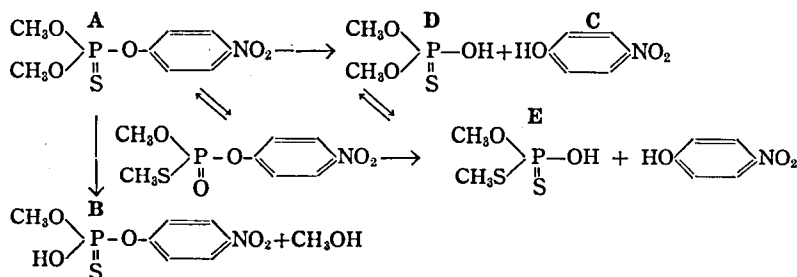
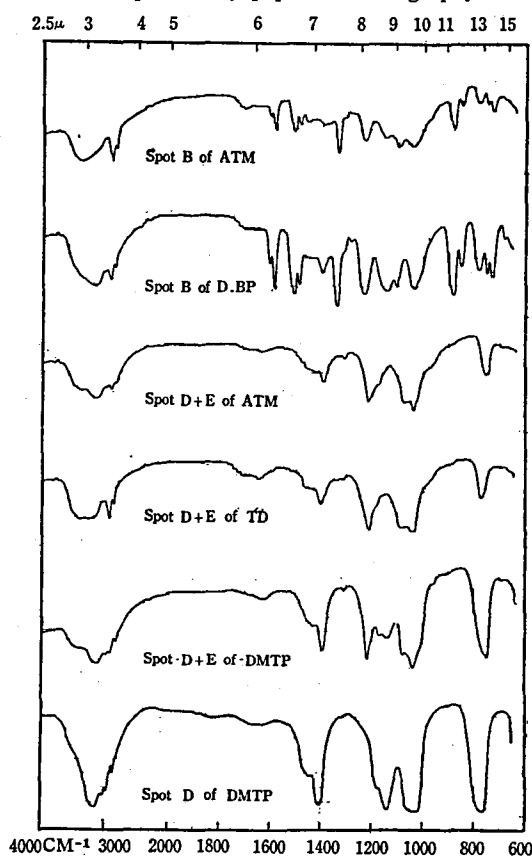
また粉剤から分離された *p*-nitrophenol は赤外線吸収スペクトルからも確認された。

### 4. 総 括

以上の結果からみて粉剤中における methyl parathion の分解は下記のようなものと想像される。その

*O*-*O*-bis(*p*-nitrophenyl)-*O*-methyl thiophosphate を合成し、これを等モルのアルカリで加水分解してパー

Fig. 1. Infra-red spectra of decomposition products separated by paper chromatography



主反応は前報で述べた通りキャリアーの塩基または陰荷電した活性点によりP原子が攻撃されることによる加水分解であり高温時には異性化が伴うものと思われる。

なお合成は当所久保博司氏の協力をえた。

## 文 献

- 1) 佐藤六郎・久保博司：防虫科学, 24, 159 (1959)
- 2) Menn, J.J. et al : J. Agr. Food Chem. 5, 601 (1957)
- 3) Hanes, C.S. and Isherwood, F.A. : Nature 164, 1107 (1949)

## Résumé

Decomposition products of methyl parathion in dust formulation were investigated.

The results of the fractional estimation of *p*-nitrophenol and the phosphorus components in stored dusts showed that *p*-nitrophenol was contained as free form and the phosphorus components were insoluble in ether, soluble in water and methanol.

By the paper chromatography and infra-red spectra, the phosphorus components were identified as *O*·*O*-dimethyl thiophosphate, its *S*-methyl isomer and *O*-methyl-*O*-*p*-nitrophenyl thiophosphate. The decomposition of methyl parathion in dust formulation seemed to be the hydrolysis promoted by the attack of the base or the negative charged centers on the surface of the carrier to the phosphorus atom of methyl parathion.

**The Physical Properties of Carriers and their Behavior on the Decomposition of Methyl Parathion Dust Formulation.** Chemical Studies on Organophosphorus Insecticides XV. Tukasa KASIWA, Rokurō SARŌ. (Agricultural Chemical Inspection Station, Ministry of Agriculture and Forestry, Kodaira-mati, Tokyo) Received July 31, 1960. *Botyu-Kagaku* 25, 115, 1960 (with English résumé, 122)

22. キャリヤーの物理的性質が Methyl parathion 粉剤の経時変化におよぼす影響(有機燐殺虫剤の化学的研究 第15報)\* 柏 司, 佐藤六郎(農林省 農業検査所) 35. 7. 31 受理

Methyl parathion 粉剤の調製に際して2種以上のキャリアーを混合して使用すると、その経時変化は単一キャリアーを用いたものよりも大きくなることもある。この現象は吸着力の著しく異なる2種のキャリアーを混合して使用する場合に認められるものである。その機構はキャリアー間で methyl parathion 気体分子の移動が行われ、吸着力の強いキャリアーの表面に濃厚に集積した状態になり、分解率が大きくなるためであることが明らかにされた。

Methyl parathion を純品または工業用原体の形で保存するときは経時変化は極めてわずかであるが、これを1.5% 粉剤の形で保存するとかなり大きい分解率を示し、その分解率の大小には主として使用したキャリアーの種類や性状が大きく関係する。

このように1.5% methyl parathion 粉剤の経時変化に重要な意味をもつ粘土鉱物微粉の実態を知るため市販品約100点を入手して物理的性質、化学的活性、水分、X線回折図などによって調査した結果によれば農業用キャリアーとして使用されているものは不純物ないし混合物というべきである。粘土鉱物の主成分の methyl parathion 分解作用に対して混在成分はその種類、性状、条件などによってそれぞれおよぼす影響が異なることが考えられる。また物理的諸性質のうち特に吸着現象が分解作用に対して重要な意義をもつので、

この実験を行った。

## 実 験 と 考 察

### I. 天然キャリアーによる分解

X線回折により純品であることを確かめた粘土鉱物微粉と市販の農業用のキャリアーとを用いてそれぞれ1.5% methyl parathion 粉剤を調製し分解率を調べると、Fig. 1に示すようにその分解率曲線は純品の場合には直線的であり市販キャリアーの場合は時間の経過とともにゆるやかになる。これは不活性成分の存在によるものでありX線回折により市販キャリアー中に多量の quartz の存在を認めた。この quartz の効果をみるため純品といわれる満洲タルクに混合して分解率を測定した (Table 1)。

\* 第14報：防虫科学, 25, 111, 1960.